

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.014.02 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 23.04.2020, № 9

О присуждении Семионовой Веронике Владимировне, гражданке Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация *«Фотохимия супрамолекулярных соединений, образованных металл-органическим координационным полимером и органическими фотохромами»* в виде рукописи по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 12 февраля 2020 г., протокол № 5, диссертационным советом Д 003.014.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, *Семионова Вероника Владимировна*, 1989 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника ИХКГ СО РАН. В 2012 году соискатель окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». С 2011 года В.В. Семионова работает в ИХКГ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук, *Глебов Евгений Михайлович*, старший научный сотрудник лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН.

Официальные оппоненты: Шелковников Владимир Владимирович, доктор химических наук, заведующий лабораторией органических светочувствительных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск; *Чернышев Анатолий Викторович*, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории фотохимии отдела строения и реакционной способности органических соединений Научно-исследовательского института физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону; дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва; в своём **положительном заключении**, подписанном доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН **Федоровым Юрием Викторовичем**, утверждённом директором ИНЭОС РАН, доктором химических наук, чл.-корр. РАН **Трифоновым Александром Анатольевичем**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а её автор, Семионова В.В., заслуживает присвоения ей искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания (1) о причинах отсутствия подтверждения образования продукта фотоциклизации при облучении *цис*-стильбена методом ЯМР; (2) об отсутствии на рисунках очевидных свидетельств достижения фотостационарного состояния. Также задан вопрос (3) об оценке размеров микрокристаллов стильбена в таблетках KBr и сравнении его с количеством молекул, испытывающих фотопревращения. Кроме того, в отзыве содержится ряд замечаний технического характера.

Соискатель имеет 4 научные работы (из них 4 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК, общим объемом 27 стр. Десять работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Личный вклад соискателя в опубликованные работы составляет примерно 80%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Semionova V.V.** Photochemistry of Supramolecular Complex Formed by *Trans*-Stilbene and the Metal-Organic Coordination Polymer / V.V. Semionova, E.M. Glebov, V.V. Korolev, S.A. Sapchenko, D.G. Samsonenko, V.P. Fedin // *Inorg. Chim. Acta.* - 2014. - V. 409. - Part B. - P. 342-348.
2. **Семионова В.В.** Кинетика и механизм фотохромных превращений 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-она / В.В. Семионова, Е.М. Глебов, А.Б. Смоленцев, В.В. Королев, В.П. Гривин, В.Ф. Плюснин, В.З. Ширинян // *Кинетика и катализ.* – 2015. -V. 56. - № 3. - С. 318-325.
3. **Семионова В.В.** Фотохромные свойства поликристаллов: 2,3-диарилциклопентенон и его аддукт с металл-органическим координационным полимером / В.В. Семионова, В.В. Королев, Е.М. Глебов, В.З. Ширинян, С.А. Сапченко // *Журн. Структ. Химии.* - 2016. - Т. 57. - № 6. - С. 1279-1287.
4. Glebov E.M. Primary Processes in Photochemistry of 2,3-bis(2,5-dimethylthiophen-3-yl)cyclopent-2-enone / E.M. Glebov, I.P. Pozdnyakov, V.V. Semionova, D.V. Lonshakov, A.G. Lvov, V.Z. Shirinian, A.A. Melnikov, S.V. Chekalin // *Mendeleev Commun.* - 2020. – V. 30. - P. 61-63.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Все отзывы положительные, все они содержат замечания. Отзывы поступили от:

кандидата физико-математических наук **Барачевского Валерия Александровича**, заведующего лабораторией фотохромных систем Центра фотохимии Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук; кандидата химических наук **Виноградовой Екатерины Александровны**, старшего научного сотрудника лаборатории металл-органических

координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук; доктора химических наук, *Козловой Екатерины Александровны*, ведущего научного сотрудника лаборатории фото- и электрокатализа, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»; кандидата физико-математических наук, *Яньшолу Вадима Владимировича*, старшего научного сотрудника лаборатории протеомики и метаболомики Международного томографического центра Сибирского отделения Российской академии наук; кандидата химических наук *Коваленко Константина Александровича*, старшего научного сотрудника лаборатории металл-органических координационных полимеров, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

В отзывах на автореферат имеются следующие замечания: (1) о не слишком удачном выборе фотохромных соединений (*Барачевский В.А.*); (2) о влиянии количества фотохромных соединений в таблетках КВг на фотохимию (*Виноградова К.А.*); (3) о причинах выбора длительности фотохимических экспериментов (*Виноградова К.А.*); (4) об идентификации продуктов фотолиза (*Виноградова К.А.*), (5) о возможном негативном влиянии люминесценции металл-органического каркаса на процесс исследования фотохимических характеристик инкорпорированных соединений (*Виноградова К.А.*); (6) о существенности влияния характеристик каркаса (помимо размера ячеек) на фотохимию инкорпорированных соединений (*Виноградова К.А.*); (7) о не вполне четком указании составов полученных аддуктов (*Коваленко К. А.*) и (8) несколько замечаний технического характера (*Козлова Е.А., Яньшолу В.В., Барачевский В.А.*).

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания и вопросы: *Шелковников В.В.* (1) высказал сомнение в правильности утверждения автора о принадлежности фотодимеру полосы, возникающей при длительном облучении водных растворов *цис*-стильбена; (2) усомнился в выводе об отсутствии

фотодимеризации стильбена в твердом состоянии; (3) указал на желательность проведения эксперимента по циклическом фотолизу стильбена в твердом состоянии; (4) указал на отсутствие в работе экспериментов по фотохимии исследованных фотохромов в полимерных пленках; (5) указал на отсутствие в работе исследования фотофизики закрытой формы 2,3-диарилцеклопентенона; (6) указал на неточность одного из пунктов заключения. Кроме того, в отзыве имеются замечания технического характера.

Чернышев А.В. (1) указал на недостаточность обсуждения в работе условий применимости формулы для вычисления квантового выхода в твердых образцах; (2) указал на возможность образования аморфных, а не кристаллических пленок при их получении испарением растворителя; (3) указал на отсутствие доверительных интервалов в одной из таблиц; (4) указал на отсутствие в диссертации выводов формул для вычисления дифференциальных спектров поглощения индивидуальных интермедиатов при описании экспериментов по сверхбыстрой кинетической спектроскопии. Оппонентом заданы вопросы (1) об определении объема и толщины пленок; (2) о спектре поглощения металл-органического каркаса; (3) о возможном взаимодействии между молекулами *транс*-стильбена и металл-органического каркаса; (4) о спектре возбуждения люминесценции аддукта; (5) о возможности объяснить низкие значения квантового выхода фотореакции для кристаллических образцов низкой степенью проникновения активирующего излучения вглубь кристалла; (6) о наличии для диарилэтена термической обратной реакции, (7) о причинах возникновения отрицательных амплитуд при обработке спектров промежуточного поглощения в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии. Кроме того, в отзыве оппонента содержится ряд замечаний технического характера.

Владимир Владимирович Шелковников отмечает, что:

«Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, на актуальную тему, выполненную на высоком научном уровне. Работа способствует более глубокому пониманию особенностей фотохромных превращений в металлоорганических каркасных полимерах. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы и сама работа

удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемых ВАК к кандидатским диссертациям. Автор работы, Семионова Вероника Владимировна несомненно заслуживает ученой степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Анатолий Викторович Чернышов отмечает, что:

«Диссертационная работа Семионовой Вероники Владимировны **«Фотохимия супрамолекулярных соединений, образованных металл-органическим координационным полимером и органическими фотохромами»** по объему проведенных исследований, актуальности, научной новизне, практической значимости, степени обоснованности научных достижений и выводов **полностью соответствует** требованиям, установленным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), соответствует паспорту специальности ВАК 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а ее автор, **Семионова Вероника Владимировна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Семионовой В. В. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор – Семионова В. В. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области фотохимии, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в

данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- Предложен подход для улучшения характеристик органических фотохромов в кристаллическом состоянии, он заключается в том, чтобы инкапсулировать их в полости металл-органического координационного полимера (МОКП). Синтезированы супрамолекулярные соединения, образованные МОКП состава $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4] \cdot 5\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MOF-1) и двумя органическими фотохромами (*транс*-стильбен и 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-он), далее DCP-1, - соединение из недавно синтезированного подкласса фотохромных диарилэтенов), и исследована их фотохимия.
- Определены фотохимические характеристики супрамолекулярного соединения, образованного МОКП (металл-органическим координационным полимером) и *транс*-стильбеном. Проведены количественные эксперименты по определению квантовых выходов фотохромных превращений. Показано, что созданный аддукт имеет квантовый выход *транс-цис* изомеризации значительно выше (в 20 раз), чем у кристаллического *транс*-стильбена и, в отличие от стильбена в растворах, устойчив к фотодеградации.
- Установлена динамика фотохромной реакции DCP-1 и триплетного состояния его открытой формы во временном диапазоне от сотен фемтосекунд до миллисекунд. Показано, что триплетное состояние открытой формы не участвует в фотохромных процессах и фотодеградации.
- Определены фотохимические характеристики супрамолекулярного аддукта МОКП с DCP-1.
- Сделан вывод о том, что выбранный подход к созданию гибридных фотохромных материалов представляется перспективным. Предполагается его распространение на другие органические фотохромы и МОКП.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- Полученная информация фундаментального характера о фотоактивности синтезированных супрамолекулярных соединений МОКП с органическими фотохромами указывает на то, что инкапсулирование органических фотохромов в полости каналов МОКП может сохранять их фотохромные свойства, а фотохимические характеристики полученных материалов могут быть лучше, чем у исходных соединений.
- Полученная в работе спектральная и кинетическая информация о фотохимии типичного DCP может быть использована для описания фотохромизма и фотодеградации других соединений из класса диарилэтанов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что полученная в работе информация о свойствах аддуктов органических фотохромов с металл-органическими координационными полимерами может быть использована для улучшения характеристик твердотельных фотохромов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: сделанные выводы и полученные научные результаты основаны на применении современных экспериментальных методов и подходов; проведены тщательные экспериментальные измерения и сопоставление полученных результатов с известной совокупностью экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоит в сборе и анализе литературных сведений по теме диссертации; подготовке и проведении всей экспериментальной работы, а также выполнении всех численных расчётов и оценок. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке научных задач, решаемых в данной диссертационной работе; анализе и обсуждении полученных результатов исследований, формулировке выводов. Подготовка публикаций по теме диссертации осуществлялась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой цельное законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 01.04.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п. 1 "экспериментальные

методы исследования химической структуры и динамики химических превращений и п. 6 «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций» паспорта специальности). Совокупность полученных результатов может стать хорошей основой для дальнейшего исследования гибридных фотохромных материалов с привлечением новых металл-органических каркасов и органическими фотохромами других классов.

На заседании *23 апреля 2020 г.* диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить **Семионовой Веронике Владимировне** учёную степень кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены в состав совета - 0 человек, проголосовали: за присуждение ученой степени - 17, против присуждения ученой степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р хим. наук

Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук



Поздняков Иван Павлович

«24» апреля 2020 г.